

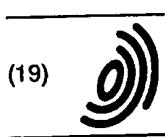
## Structured surfaces having hydrophobic properties

Patent Number: EP0933388  
Publication date: 1999-08-04  
Inventor(s): PETERS RALF-PETER DR (DE); SCHLEICH BERNHARD DR  
Applicant(s): CREAvis TECH & INNOVATION GMBH (DE)  
Requested Patent:  EP0933388, A3  
Application EP19980124383 19981221  
Priority Number(s): DE19981003787 19980130  
IPC Classification: C08J7/00; C08J7/16; C08J7/18; B29C59/02; B44C1/24  
EC Classification: G03F7/00, B29C59/02C  
Equivalents:  DE19803787,  JP11286047

### Abstract

The surface has projections with a mean height and mean spacing of 50 nm -10 microns. Surface energy of the unstructured material is 10-20 mN/m. The surface has projections with a mean height and mean spacing of 50 nm -10 microns. Surface energy of the unstructured material is 10-20 mN/m. Independent claims are made for: a) a method for producing the structured surfaces, in which the projections are mechanically impressed, lithographically etched or machined into a material with low surface energy; b) a use of the structured surface for manufacturing products with little or no affinity to polar or non-polar fluids.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 933 388 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.08.1999 Patentblatt 1999/31

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08J 7/00, C08J 7/16,  
C08J 7/18, B29C 59/02,  
B44C 1/24

(21) Anmeldenummer: 98124383.5

(22) Anmelddatum: 21.12.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.01.1998 DE 19803787

(71) Anmelder:

CREAVIS Gesellschaft für Technologie  
und Innovation mbH  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Schleich, Bernhard Dr.  
45657 Recklinghausen (DE)
- Peters, Ralf-Peter Dr.  
51467 Bergisch Gladbach (DE)

(74) Vertreter:

Olbricht, Gerhard, Dr.  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
Patente - Marken  
Bau 1042 - PB15  
45764 Marl (DE)

### (54) Strukturierte Oberflächen mit hydrophoben Eigenschaften

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft strukturierte Oberflächen mit niedrigen Oberflächenenergien. Die erfindungsgemäßen Oberflächen weisen mit Wasser große Randwinkel auf werden von Wasser nur schwer benetzt und besitzen daher einen Selbstreinigungseffekt. Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung der strukturierten Oberflächen und deren Verwendung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

EP 0 933 388 A2

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft strukturierte Oberflächen aus einem Material mit einer geringen Oberflächenenergie.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen und die Verwendung der strukturierten Oberflächen zur Herstellung von schwer benetzbarer Gegenständen.

[0003] Gegenstände mit schwer benetzbarer Oberflächen weisen eine Reihe von interessanten und wirtschaftlich wichtigen Merkmalen auf. So sind sie leicht zu reinigen und bieten Rückständen wenig Halt. Diese Eigenschaften betreffen insbesondere transparente und ästhetisch ansprechende Gegenstände.

[0004] Oberflächen, von denen Wasser leicht abläuft, müssen entweder sehr hydrophil oder hydrophob sein. Hydrophile Oberflächen besitzen geringe Kontaktwinkel mit Wasser; dies bewirkt eine rasche Verteilung des Wassers auf der Oberfläche und schließlich ein schnelles Ablaufen des so entstandenen Wasserfilms von der Oberfläche.

[0005] Hydrophobe Oberflächen dagegen sorgen mittels eines großen Kontaktwinkels mit Wasser für eine Tropfenbildung. Diese Tropfen können auf geneigten Oberflächen schnell abrollen.

[0006] Der Einsatz von hydrophoben Materialien wie perfluorierte Polymere zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt, eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im  $\mu\text{m}$  bis  $\text{nm}$ -Bereich zu strukturieren.

[0007] US-PS 55 99 489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuß mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders wasserabweisend ausgestattet werden kann.

[0008] Ein anderes Verfahren beschreiben H. Saito et al. in Surface Coating International 4, 1997, S. 168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser und eine erheblich reduzierte Vereisungsnigung festgestellt wurde.

[0009] In US-PS 33 54 022 und WO 96/04123 sind weitere Verfahren zur Erniedrigung der Benetzbarkeit von Gegenständen durch topologische Veränderungen der Oberflächen beschrieben. Hier werden künstliche Erhebungen bzw. Vertiefungen mit einer Höhe von ca. 5 bis 1000  $\mu\text{m}$  und einem Abstand von ca. 5 bis 500  $\mu\text{m}$  auf hydrophobe oder nach der Strukturierung hydrophobierte Werkstoffe aufgebracht. Oberflächen dieser Art führen zu einer schnellen Tropfenbildung, wobei die abrollenden Tropfen Schmutzteilchen aufnehmen und somit die Oberfläche reinigen. Angaben über ein Aspektverhältnis der Erhebungen sind nicht vorhanden.

[0010] Oberflächen dieser Art besitzen einen hohen Kontakt- oder Randwinkel mit Wasser, werden jedoch

5 von Flüssigkeiten wie Öl vollständig benetzt. Einmal benetzt, ist auch der durch die Struktur gegebene Effekt des hohen Kontaktwinkels mit Wasser verloren. Die Anwendung solcher Materialien ist also auf Gebiete beschränkt, wo keine ölfilmbildenden Flüssigkeiten (z. B. im Straßenverkehr) vorkommen.

[0011] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, technische Oberflächen zu entwickeln, die gegenüber Wasser einen sehr hohen Randwinkel aufweisen und von Verschmutzungen, insbesondere von öligem Verschmutzungen, z. B. durch Abspülen mit Wasser gereinigt werden können oder die das Ablaufen von Wasser begünstigen.

[0012] Es wurde überraschenderweise gefunden, daß 15 strukturierte Oberflächen mit Erhebungen einer Höhe von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  sowie einer Oberflächenenergie des unstrukturierten Materials von 10 bis 20 mN/m von Wasser nahezu nicht benetzt werden und auch von öligem Verschmutzungen leicht zu reinigen sind.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher strukturierte Oberflächen mit Erhebungen einer Höhe von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  sowie Oberflächenenergien des unstrukturierten Materials von 10 bis 20 mN/m.

[0014] Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen, wobei Erhebungen auf einen Werkstoff mit einer Oberflächenenergie von 10 bis 20 mN/m 20 mechanisch eingeprägt oder durch lithographische Verfahren eingeätzt oder durch formgebundene Verarbeitung aufgebracht werden.

[0015] Werkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Produkte, die bereits ihre endgültige Verwendungsform besitzen, Halbzeuge oder Vorprodukte wie z. B. Granulate oder Pulver, die noch einen formgebenden Prozeß wie z. B. Schmelzen, Gießen oder Extrudieren durchlaufen müssen.

[0016] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der strukturierten Oberflächen zur Herstellung von mit polaren oder unpolaren Flüssigkeiten nicht oder nur schwer benetzbarer Erzeugnissen.

[0017] Erfindungsgemäß strukturierte Oberflächen 45 weisen besonders hohe Randwinkel auf. Dies verhindert weitgehend die Benetzung der Oberfläche und führt zu einer raschen Tropfenbildung. Die Tropfen können bei entsprechender Neigung der Oberfläche auf den Erhebungen abrollen, nehmen hierbei Schutzpartikel auf und reinigen somit gleichzeitig die Oberfläche.

[0018] Oberflächen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind nicht nur hydrophob, sondern auch oleophob. Diese Eigenschaft erweitert die Anwendungsbereiche der strukturierten Oberflächen auch auf Gebiete, wo mit ölhaltigen Flüssigkeiten oder Verschmutzungen zu rechnen ist, so z. B. Straßen-, Bahn- und Flugverkehr sowie in industriellen Fertigungsanlagen.

[0019] Gegenstände mit erfindungsgemäß strukturier-

ten Oberflächen sind sehr leicht zu reinigen. Sofern abrollende Tropfen von z. B. Regenwasser, Tau oder sonstigem, im Einsatzbereich des Gegenstandes vor kommenden Wasser zur Reinigung nicht ausreichen, können die Gegenstände durch einfaches Abspülen mit Wasser gereinigt werden.

[0020] Bakterien und andere Mikroorganismen benötigen zur Adhäsion an eine Oberfläche oder zur Vermehrung an einer Oberfläche Wasser, welches an den hydrophoben Oberflächen der vorliegenden Erfindung nicht zur Verfügung steht. Erfindungsgemäß strukturierte Oberflächen verhindern das Anwachsen von Bakterien und anderen Mikroorganismen und sind somit bakteriophob und/oder antimikrobiell.

[0021] Die Charakterisierung von Oberflächen bezüglich ihrer Benetzungskraft kann über die Messung der Oberflächenenergie erfolgen. Diese Größe ist z. B. über die Messung der Randwinkel am glatten Material von verschiedenen Flüssigkeiten zugänglich (D.K. Owens, R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741(1969)) und wird in mN/m (Milli-Newton pro Meter) angegeben. Nach Owens et al. bestimmt, weisen glatte Polytetrafluorethylen-Oberflächen eine Oberflächenenergie von 19. 1 mN/m auf, wobei der Randwinkel mit Wasser 110 ° beträgt. Allgemein besitzen hydrophobe Materialien mit Wasser Kontakt- oder Randwinkel von über 90 °.

[0022] Die Bestimmung des Randwinkels bzw. der Oberflächenenergie erfolgt zweckmäßig an glatten Oberflächen, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Materialeigenschaft "Hydrophobie" wird durch die chemische Zusammensetzung der obersten Molekülschicht der Oberfläche bestimmt. Ein höherer Randwinkel bzw. niedrigere Oberflächenenergie eines Materials kann daher auch durch Beschichtungsverfahren erreicht werden.

[0023] Erfindungsgemäß Oberflächen weisen höhere Randwinkel als die entsprechenden glatten Materialien auf (siehe Beispiel). Der makroskopisch beobachtete Randwinkel ist somit eine Oberflächeneigenschaft, welche die Materialeigenschaften plus die Oberflächenstruktur wiederspiegelt.

[0024] Eine besonders niedrige Oberflächenenergie ist insbesondere dann notwendig, wenn nicht nur hydrophobes, sondern auch oleophobes Verhalten gefordert ist. Dies ist insbesondere bei nichtfesten, öligen Verschmutzungen der Fall. Diese führen nämlich bei nicht-oleophoben Oberflächen zu einer Benetzung mit Öl, was die genannten Eigenschaften nachhaltig negativ beeinflusst. Für solche Anwendungen sollte die Oberflächenenergie der glatten, nichtstrukturierten Oberflächen unterhalb von 20 mNm, vorzugsweise bei 10 bis 20 mN/m liegen.

[0025] Die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäß Oberflächen sind von der Höhe, der Form und dem Abstand der Erhebungen abhängig. Bewährt haben sich Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm.

[0026] Für bestimmte Anwendungsbereiche oder Werkstoffe, auf die die Erhebungen aufgebracht werden, können auch andere Dimensionen der erfindungsgemäß Struktur zum Einsatz kommen.

[0027] Bevorzugt liegt daher die mittlere Höhe der Erhebungen bei 50 nm bis 4 µm bei einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm. Alternativ kann die mittlere Höhe der Erhebungen 50 nm bis 10 µm bei einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm betragen. Besonders bevorzugt besitzen die Erhebungen eine Höhe von 50 nm bis 4 µm bei einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm.

[0028] Das Verhältnis von Höhe zu Breite der Erhebungen, das Aspektverhältnis, ist ebenfalls von Bedeutung. Die Erhebungen weisen bevorzugt ein Aspektverhältnis von 0,5 bis 20, besonders bevorzugt von 1 bis 10, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 3,0 auf.

[0029] Um die aufgabengemäß, niedrigen Randwinkel zu erreichen; sind neben den strukturellen auch die chemischen Eigenschaften des Materials von Bedeutung. Hier ist insbesondere die chemische Zusammensetzung der obersten Monolage des Materials entscheidend.

[0030] Erfindungsgemäß Oberflächen können daher aus Materialien hergestellt werden, die bereits vor der Strukturierung ihrer Oberfläche hydrophobes Verhalten aufweisen. Diese Werkstoffe beinhalten insbesondere Bulkpolymere mit Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid oder Polymere aus Perfluoralkyoxverbindungen, sei es als Homo- oder Copolymer oder als Mischungsbestandteil eines Polymerblends.

[0031] Weiterhin sind Mischungen von Polymeren mit Additiven denkbar, die sich beim Formungsprozeß so ausrichten, daß an der Oberfläche hydrophobe Gruppen vorherrschen. Als Additiv kommen fluorierte Wachse, z. B. die Hostafloane der Hoechst AG in Frage.

[0032] Die Strukturierung der Oberfläche kann nach der hydrophoben Beschichtung eines Werkstoffs durchgeführt werden.

[0033] Die chemischen Modifikationen können auch nach der Formgebung durchgeführt werden, so daß die Erhebungen nachträglich mit einem Material mit einer Oberflächenenergie von 10 bis 20 mN/m ausgestattet werden können.

[0034] Da insbesondere die chemischen Eigenschaften der obersten Monolage des Materials für den Randwinkel entscheidend sind, kann gegebenenfalls eine Oberflächenmodifikation mit Verbindungen, die hydrophobe Gruppen enthalten, ausreichen. Verfahren dieser Art beinhalten die kovalente Anbindung von Monomeren oder Oligomeren an die Oberfläche durch eine chemische Reaktion, so z. B. Behandlungen mit Alkylfluorsilanen wie Dynasilan F 8261 der Sivento Chemie Rheinfelden GmbH oder mit fluorierten Organosilanen.

[0035] Weiterhin sind Verfahren, bei denen zunächst Radikalstellen auf der Oberfläche erzeugt werden, die

bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff mit radikalisch polymerisierbaren Monomer  $n$  abreagieren, zu nennen. Die Aktivierung der Oberflächen kann mittels Plasma, UV- oder  $\gamma$ -Strahlung, sowie speziellen Photo-initiatoren erfolgen. Nach der Aktivierung der Oberfläche, d. h. Erzeugung von freien Radikalen können die Monomeren aufpolymerisiert werden. Ein solches Verfahren generiert eine mechanisch besonders widerstandsfähige Beschichtung.

[0036] Die Beschichtung eines Werkstoffs oder einer strukturierten Oberfläche durch Plasmopolymerisation von Fluoralkenen oder ganz oder teilweise fluorierten Vinylverbindungen hat sich besonders bewährt.

[0037] Die Hydrophobierung einer strukturierten Oberfläche mittels einer HF-Hohlkathoden-Plasmaquelle mit Argon als Trägergas und  $C_4F_8$  als Monomer bei einem Druck von ca. 0.2 mbar stellt eine technisch einfache und elegante Variante zur nachträglichen Beschichtung dar.

[0038] Außerdem kann ein bereits gefertigter Gegenstand mit einer dünnen Schicht eines hydrophoben Polymeren überzogen werden. Dies kann in Form eines Lackes oder durch Polymerisation von entsprechenden Monomeren auf der Oberfläche des Gegenstandes erfolgen. Als polymerer Lack können Lösungen oder Dispersionen von Polymeren wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Reaktivlacke zum Einsatz kommen.

[0039] Als Monomere für eine Polymerisation auf den Werkstoffen oder deren strukturierten Oberflächen kommen insbesondere Alkyfluorsilane wie Dynasilan F 8261 (Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, Rheinfelden) in Frage.

[0040] Die Formgebung oder Strukturierung der Oberflächen kann durch Prägen/Walzen oder gleichzeitig beim mäkroskopischen Formen des Gegenstandes wie z. B. Gießen, Spritzgießen oder andere formgebende Verfahren erfolgen. Hierzu sind entsprechende Negativformen der erwünschten Struktur erforderlich.

[0041] Negativformen lassen sich industriell z. B. mittels der Liga-Technik (R. Wechsung in Mikroelektronik 9, (1995) S. 34 ff) herstellen. Hier wird zunächst eine oder mehrere Masken durch Elektronenstrahlolithographie nach den Dimensionen der gewünschten Erhebungen hergestellt. Diese Masken dienen zur Belichtung einer Photoresistschicht durch Röntgentiefenlithographie, wodurch eine Positivform erhalten wird. Die Zwischenräume im Photoresist werden anschließend durch galvanische Abscheidung eines Metalls aufgefüllt. Die so erhaltene Metallstruktur stellt eine Negativform für die gewünschte Struktur dar.

[0042] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Erhebungen auf einer etwas groberen Überstruktur angeordnet (Fig. 1).

[0043] Die Erhebungen weisen die oben ausgeführten Dimensionen auf und können auf einer Überstruktur mit einer mittleren Höhe von 10  $\mu\text{m}$  bis 1 mm und einem mittleren Abstand von 10  $\mu\text{m}$  bis 1 mm aufgebracht werden.

[0044] Die Erhebungen und die Überstruktur können gleichzeitig oder nacheinander mechanisch eingeprägt, durch lithographische Verfahren oder durch formgebende Verarbeitung aufgebracht werden.

[0045] Eine solche „doppelte“ Strukturierung hat sich besonders bei groben Verschmutzungen bewährt und weist gegenüber der „einfachen“ Mikrostrukturierung eine erhöhte mechanische Belastbarkeit auf.

[0046] Die Erhebungen und die Überstruktur können 10 eine periodische Anordnung besitzen. Es sind jedoch auch stochastische Verteilungen der Dimensionen der Überstruktur und der Erhebungen, gleichzeitig oder unabhängig voneinander, zulässig.

[0047] Die Formgebung bzw. -strukturierung der 15 Oberflächen erfolgt bei Oberflächen mit Überstruktur wie bei Oberflächen nur mit Mikrostruktur, zweckmäßig in einem Arbeitsgang. Eine nachträgliche Hydrophobierung bzw. chemische Modifikation einer bereits erzeugten „doppelt“ strukturierten Oberfläche ist selbstverständlich ebenso möglich.

[0048] Erfindungsgemäß hergestellte Oberflächen 20 sind ab einer Strukturierung kleiner 400 nm transparent und eignen sich daher für alle Anwendungen, bei denen es auf eine hohe Transmission oder gute optische 25 Eigenschaften ankommt. Hier ist besonders die Herstellung oder Beschichtung von Scheinwerfern, Windschutzscheiben, Werbeflächen oder Abdeckungen von Solarzellen (photovoltaisch und thermisch) zu nennen.

[0049] Ein weiteres Anwendungsgebiet für die 30 erfindungsgemäßen Oberflächen sind rückstandsfrei zu entleeren Behälter oder schnell zu reinigende Halterungen wie zum Beispiel Waferhalterungen in der Halbleiterproduktion. Wafer werden innerhalb ihres Herstellungsprozesses mit speziellen Halterungen (Cassetten) in verschiedene Bäder transportiert. Um 35 ein Weitertragen der verschiedenen Badflüssigkeiten zu vermeiden, sind Reinigungsschritte, insbesondere der Halterungen, erforderlich. Die Reinigungs- oder Trocknungsschritte entfallen, wenn die jeweilige Badflüssigkeit beim Entfernen des Wafers aus dem Bad von der Halterung restlos abtropft.

[0050] Erfindungsgemäße Oberflächen eignen sich 40 daher hervorragend zur Herstellung von Erzeugnissen, deren Oberfläche das Ablaufen von Flüssigkeiten begünstigt. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Oberflächen zur Herstellung von Erzeugnissen verwendet, die sich durch ablaufendes Wasser selbst reinigen. Bevorzugte Erzeugnisse sind Behälter, transparente Körper oder Halterungen.

[0051] Das nachfolgende Beispiel soll die vorliegende 45 Erfindung näher beschreiben, ohne ihren Umfang zu beschränken.

#### Beispiel

[0052] Es wurde eine Negativform durch UV-Lithographie eines photoempfindlichen Kunststoffs und anschließender Galvanoformung mit Nickel hergestellt.

Mit dieser Form konnte eine Polycarbonatfolie mit einer Mikrostruktur mit Erhebungen von ca. 2  $\mu\text{m}$  Breit (gemessen auf halber Höhe) und ca. 4  $\mu\text{m}$  Höhe bei einem Abstand von 4  $\mu\text{m}$  gegossen werden. Diese Erhebungen sind auf einer Überstruktur mit einer Höhe von ca. 23  $\mu\text{m}$  und einem Abstand von ca. 48  $\mu\text{m}$  angeordnet. Die Struktur der Form besitzt die gleichen Dimensionen mit umgekehrtem Vorzeichen. Fig. 1 zeigt einen schematischen Querschnitt (Abszisse und Ordinate in [ $\mu\text{m}$ ]).

[0053] Die so strukturierte Polycarbonatfolie wurde anschließend mit Dynasilan F 8261 (Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, Rheinfelden) hydrophobiert.

[0054] Eine ebenso hydrophobierte, jedoch unstrukturierte Folie wies einen Randwinkel mit Wasser von  $109.8 + 0.4^\circ$  und eine Oberflächenenergie kleiner 20 mN/m (bestimmt nach Owens et al.) die strukturierte Folie einen Randwinkel von  $150^\circ$  auf. Auch hartrückige Verschmutzungen mit öligen Substanzen konnten durch einfaches Abspülen mit Wasser entfernt werden.

#### Patentansprüche

1. Strukturierte Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß sie Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  sowie Oberflächenenergien des unstrukturierten Materials von 10 bis 20 mN/m aufweisen. 25
2. Strukturierte Oberflächen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4  $\mu\text{m}$  aufweisen. 35
3. Strukturierte Oberflächen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Abstand der Erhebungen 50 nm bis 4  $\mu\text{m}$  beträgt. 40
4. Strukturierte Oberflächen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4  $\mu\text{m}$  und einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4  $\mu\text{m}$  aufweisen. 45
5. Strukturierte Oberflächen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen ein Aspektverhältnis von 0,5 bis 20 aufweisen. 50
6. Strukturierte Oberflächen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen ein Aspektverhältnis von 1 bis 10 aufweisen. 55
7. Strukturierte Oberflächen nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen ein Aspektverhältnis von 1 bis 3.0 aufweisen.

5. 8. Strukturierte Oberflächen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen auf einer Überstruktur mit einer mittleren Höhe von 10  $\mu\text{m}$  bis 1 mm und einem mittleren Abstand von 10  $\mu\text{m}$  bis 1 mm aufgebracht sind. 10
9. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen auf einen Werkstoff mit einer Oberflächenenergie von 10 bis 20 mN/m mechanisch eingeprägt oder durch lithographische Verfahren eingeätzt oder durch formgebende Verarbeitung aufgebracht werden. 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen und die Überstruktur gleichzeitig oder nacheinander mechanisch eingeprägt, durch lithographische Verfahren eingeätzt oder durch formgebende Verarbeitung aufgebracht werden. 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen nachträglich mit einem Material mit einer Oberflächenenergie von 10 bis 20 mN/m ausgestattet werden. 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff Polytetrafluorethen, Polyvinylidenfluorid oder Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen beinhaltet. 40
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff oder die strukturierten Oberflächen mit Alkyfluorsilanen behandelt werden. 45
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff oder die strukturierten Oberflächen durch Plasmapolymerisation von Fluoralkenen oder ganz oder teilweise fluorierten Vinylverbindungen beschichtet werden. 50
15. Verwendung der strukturierten Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von mit polaren oder unpolaren Flüssigkeiten nicht oder nur schwer benetzbaren Erzeugnissen. 55

16. Verwendung der strukturierten Oberflächen gemäß Anspruch 15, wobei die Oberfläche der Erzeugnisse das Ablaufen von Flüssigkeiten begünstigt.
17. Verwendung der strukturierten Oberflächen nach 5 Anspruch 15, wobei sich die Erzeugnisse durch ablaufendes Wasser selbst reinigen.
18. Verwendung der strukturierten Oberflächen nach Anspruch 15, wobei die Erzeugnisse Behälter, 10 transparente Körper oder Halterungen sind.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**EP 0 933 388 A2**

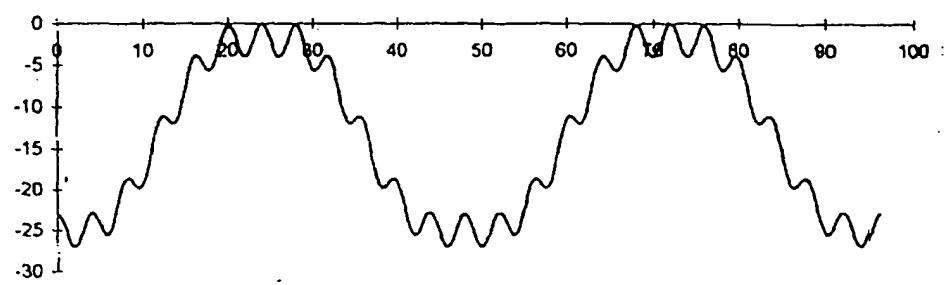


Fig. 1



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office Européen des brevets



(11)

EP 0 933 388 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
18.08.1999 Patentblatt 1999/33

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08J 7/00, C08J 7/16,  
C08J 7/18, B29C 59/02,  
B44C 1/24

(43) Veröffentlichungstag A2:  
04.08.1999 Patentblatt 1999/31

(21) Anmeldenummer: 98124383.5

(22) Anmeldetag: 21.12.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.01.1998 DE 19803787

(71) Anmelder:  
CREAVIS Gesellschaft für Technologie  
und Innovation mbH  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:  
• Schleich, Bernhard Dr.  
45657 Recklinghausen (DE)  
• Peters, Ralf-Peter Dr.  
51467 Bergisch Gladbach (DE)

(74) Vertreter:  
Olbricht, Gerhard, Dr.  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
Patente - Marken  
Bau 1042 - PB15  
45764 Marl (DE)

### (54) Strukturierte Oberflächen mit hydrophoben Eigenschaften

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft strukturierte Oberflächen mit niedrigen Oberflächenenergien. Die erfindungsgemäßen Oberflächen weisen mit Wasser große Randwinkel auf, werden von Wasser nur schwer benetzt und besitzen daher einen Selbsteinigungseffekt. Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung der strukturierten Oberflächen und deren Verwendung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

EP 0 933 388 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 98124383.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl 6)
X, D	<u>WO 96/04123 A1</u> (BARTHLOTT, W.) 15. Februar 1996 (15.02.96), Ansprüche, Beispiel 2. --	1, 5-7, 9, 12, 15-18	C 08 J 7/00 C 08 J 7/16 C 08 J 7/18 B 29 C 59/02 B 44 C 1/24
X	<u>EP 0659590 A1</u> (ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG) 28. Juni 1995 (28.06.95), Ansprüche. --	1, 2, 4, 10	
X	<u>EP 0693371 A1</u> (MAN ROLAND DRUCKMASCHINEN AG) 24. Januar 1996 (24.01.96), Ansprüche. --	1, 2, 4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl 6)
			C 08 J 7/00 B 29 C 59/00 B 41 C B 44 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	09-04-1999	WEIGERSTORFER	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP 0 933 388 A3

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 98124383.5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der EPIDOS-INPADOC-Datei am 13. 4. 1999.  
Diese Angaben dienen zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO A1 9604123	15-02-96	AT E 174837 AU A1 31655/95 CZ A3 9700245 DE CO 59504640 EP A1 772514 EP B1 772514 HU A2 75807 JP T2 10507695 PL A1 318260	15-01-99 04-03-96 14-05-97 04-02-99 14-05-97 23-12-98 28-05-97 28-07-99 26-05-97
EP A1 659590	28-06-95	AT E 160318 CH A 687512 DE CO 59404630 EP B1 659590 CH A 688371 CH A 688371	15-12-97 31-12-96 02-01-98 19-11-97 29-08-97 31-08-97
EP A1 693371	24-01-96	CA AA 2154012 DE A1 4426012 DE C2 4426012 DE CO 59503418 EP B1 693371 JP A2 8052949 JP B2 2792835 US A 5816161	23-01-96 25-01-96 20-05-98 08-10-98 02-09-98 27-02-96 05-09-98 06-10-98

Bezüglich näherer Einzelheiten zu diesem Anhang siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamtes, Nr. 12/82,